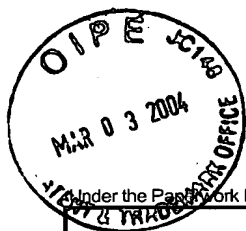


03-04-04



PTO/SB/21 (08-03)

Approved for use through 07/31/2006. OMB 0651-0031

U.S. Patent and Trademark Office: U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Patent Work Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

<h1 style="text-align: center;">TRANSMITTAL FORM</h1> <p style="text-align: center;">(to be used for all correspondence after initial filing)</p>		Application Number	10/771,712
		Filing Date	December 22, 2003
		First Named Inventor	Thomas Wolff
		Art Unit	N/A
		Examiner Name	Not Yet Assigned
Total Number of Pages in This Submission		Attorney Docket Number	HO-P02932US0

ENCLOSURES (Check all that apply)		
<input type="checkbox"/> Fee Transmittal Form <input type="checkbox"/> Fee Attached <input type="checkbox"/> Amendment/Reply <input type="checkbox"/> After Final <input type="checkbox"/> Affidavits/declaration(s) <input type="checkbox"/> Extension of Time Request <input type="checkbox"/> Express Abandonment Request <input type="checkbox"/> Information Disclosure Statement <input checked="" type="checkbox"/> Certified Copy of Priority Document(s) <input type="checkbox"/> Response to Missing Parts/Incomplete Application <input type="checkbox"/> Response to Missing Parts under 37 CFR 1.52 or 1.53	<input type="checkbox"/> Drawing(s) <input type="checkbox"/> Licensing-related Papers <input type="checkbox"/> Petition <input type="checkbox"/> Petition to Convert to a Provisional Application <input type="checkbox"/> Power of Attorney, Revocation Change of Correspondence Address <input type="checkbox"/> Terminal Disclaimer <input type="checkbox"/> Request for Refund <input type="checkbox"/> CD, Number of CD(s) _____	<input type="checkbox"/> After Allowance Communication to Group <input type="checkbox"/> Appeal Communication to Board of Appeals and Interferences <input type="checkbox"/> Appeal Communication to Group (Appeal Notice, Brief, Reply Brief) <input type="checkbox"/> Proprietary Information <input type="checkbox"/> Status Letter <input checked="" type="checkbox"/> Other Enclosure(s) (please identify below): *Claim for Priority and Submission of Document *Return postcard
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Remarks</div>		

SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT	
Firm or Individual name	FULBRIGHT & JAWORSKI L.L.P. Edward D. Steakley
Signature	
Date	March 3, 2004

Transmittal	
I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as Express Mail, Airbill No. ER509323015US, in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below.	
Dated: March 3, 2004	Signature:  (Elena M. Magliotto)

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as Express Mail, Airbill No. ER509323015US, in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below.

Dated: March 3, 2004

Signature: Elena Maglio  
(Elena M. Maglio)

Docket No.: HO-P02932US0  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

International Patent Application of:  
Thomas Wolff

Application No.: 10/771,712

Confirmation No.:

Filed: December 22, 2003

Art Unit: N/A

For: A FUEL TANK VENTING SYSTEM AND AN  
ADDITIONAL FILTER ELEMENT  
THEREFOR

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Germany	103 61 090.1	December 22, 2003

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

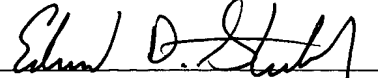
Application No.: 10/771,712

Docket No.: HO-P02932US0

Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 06-2375, under Order No. HO-P02932US0 from which the undersigned is authorized to draw.

Dated: March 3, 2004

Respectfully submitted,

By 

Edward D. Steakley

Registration No.: 47,964

FULBRIGHT & JAWORSKI L.L.P.

1301 McKinney, Suite 5100

Houston, Texas 77010-3095

(713) 651-5423

(713) 651-5246 (Fax)

Attorney for Applicant



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 61 090.1

**Anmeldetag:** 22. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:** Helsa-Werke Helmut Sandler GmbH & Co KG,  
95482 Gefrees/DE

**Bezeichnung:** Zusatzfilterelement

**IPC:** B 60 K, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Februar 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'R' followed by a horizontal line.

Dzierzon

Helsa-Werke Helmut Sandler GmbH & Co. KG,  
Bayreuther Str. 3 – 11, 95482 Gefrees

### Zusatzfilterelement

Die Erfindung betrifft ein Zusatzfilterelement einer Filtervorrichtung insbesondere zur Reduzierung von Emissionen eines Tankentlüftungssystems eines Kraftfahrzeugs, wobei das Zusatzfilterelement mit einem Haupt-Aktivkohlefilter verbunden ist.

Nach den neuen Richtlinien zur Reduzierung der Kohlenwasserstoffemissionen (LEV = Low Emission Vehicle, ZEV = Zero Emission Vehicle, PZEP = Partial Zero Emission Vehicle) von Pkws in Kalifornien und den sogenannten grünen Staaten der USA ist es das Ziel der Hersteller von Aktivkohlefilter aufweisenden Tankentlüftungssystemen, die Emissionen des Aktivkohlefilters entsprechend zu reduzieren. Zur Reduzierung der Emissionen des Aktivkohlefilters werden Mehrkammersysteme bzw. Zusatzfilterelemente für Haupt-Aktivkohlefilter eingesetzt.

Der eigentliche Aktivkohlefilter kann ein Kanister mit einer Aktivkohleschüttung sein. Der Kanister dient dazu, während einer Betankung des Kraftfahrzeugs die aus dem Kraftstofftank ausströmenden Kohlenwasserstoffe aufzufangen. Während des Fahrbetriebes wird der Kraftstofftank wieder mit einer definierten Luftmenge zurückgespült und desorbiert. Die desorbierte Luft wird der Verbrennungsluft des Motors zugeführt. Bleibt das Kraftfahrzeug nach einem solchen Desorptionsvorgang z.B. in der Sonne stehen, so heizt es sich und somit auch den Kraftstofftank samt Aktivkohlefilter auf. Dieses Aufheizen hat zwei Effekte zur Folge:

1. Aus dem Kraftstofftank entweichen weitere Kohlenwasserstoffe, die den Aktivkohlefilter wieder beladen, und
2. der Aktivkohlefilter selbst desorbiert aus seiner Restbeladung, d.h. aus der Menge an Kohlenwasserstoffen, die bei der Desorption nicht vollständig von der Aktivkohle heruntergespült werden konnte, eine bestimmte Menge an Kohlenwasserstoffen in die Atmosphäre.

Nach den eingangs erwähnten Richtlinien nach LEV II bzw. PZEV darf ein Pkw maximal 0,5 g bzw. 0,35 g an Kohlenwasserstoffen pro Tag abgeben. Dieser Wert wird von den einzelnen Automobilherstellern auf entsprechende Komponenten aufgeteilt, wobei für das Tankentlüftungssystem eines Pkw sich ein Abgabe-Richtwert von maximal 10 mg Kohlenwasserstoff pro Tag ergeben hat. Diese 10 mg/Tag sind die Emissionen, die aus dem Aktivkohlekanister pro Tag noch an die Atmosphäre abgegeben werden dürfen.

Um dieses Ziel zu erreichen, werden für den Hauptkanister grundsätzlich Mehrkammersysteme verwendet. Durch solche Mehrkammersysteme werden für den Benzindampf zusätzliche Diffusionswege gebildet, die eine deutliche Verzögerung des Entweichens von Benzindampf zur Folge haben.

Die US 6 503 301 beschreibt ein Mehrkammersystem, bei dem die der Atmosphäre zugewandte Kammer neben dem Adsorbens auch ein Material mit hoher Wärmekapazität enthält. Dieses Material soll die Adsorptionswärme aufnehmen und somit die Adsorptionskapazität der Kammer erhöhen.

Die DE 199 52 092 C1 offenbart ein Mehrkammersystem, wobei auf der Atmosphärenseite ein zusätzliches adsorptives Volumen vorgesehen ist, das die Restemissionen des Haupt-Aktivkohlefilters auffangen soll. Als Adsorptionsmittel werden für dieses Zusatzvolumen Silicagel, Zeolithe oder Ionenaustauscher vorgeschlagen. Diese Adsorptionsmittel haben jedoch im Vergleich zu Aktivkohle nur eine sehr eingeschränkte Adsorptionskapazität und sind bei Raumtemperatur nur schwer mit Luft regenerierbar. Ein dort außerdem vorgeschlagenes Aktivkohlegewebe ist zwar gut regenerierbar, es hat jedoch nur eine sehr eingeschränkte Adsorptions-Kapazität.

In der DE 100 49 437 wird ein Haupt-Aktivkohlefilter mit einem Zusatzfilterelement vorgeschlagen, wobei das Zusatzfilterelement die Eigenschaft besitzt, dass es aufgrund seiner kleinen Baugröße im Vergleich zu dem Haupt-Aktivkohlefilter wesentlich schneller desorbiert werden kann. Bevorzugt ist für dieses bekannte Zusatzfilterelement ein mit Aktivkohle beschichtetes Vlies, das zu einem Zylinder aufgerollt ist und das in seiner Längsrichtung durchströmt wird. Dieses Zusatzfilterelement weist jedoch den Mangel auf, dass es einen zusätzlichen Differenzdruck aufbaut, der aufgrund der dichten Wickelstruktur sehr groß ist.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform eines Zusatzfilterelementes wird in dem SAE-Paper 2001-01-0733 von Westvaco aus dem Jahr 2001 beschrieben. Dort wird vorgeschlagen, wabenförmige Aktivkohlefilter zu verwenden, die sich durch

einen besonders niedrigen Differenzdruck auszeichnen. Außerdem sind diese wabenförmigen Aktivkohlefilter aufgrund ihrer kleinen Baugröße – wie auch in der DE 100 49 537 beschrieben – deutlich schneller regenerierbar als der Haupt-Aktivkohlefilter.

In der US 6 537 355 wird eine besondere Ausführungsform eines wabenförmigen Aktivkohlefilters, d.h. eines Aktivkohlemonolithen, mit einem speziellen Dichtungssystem beschrieben.

Die Verwendung einer Wabenstruktur aus Aktivkohle in einem Tankentlüftungssystem wird auch in der US 4 386 947 beschrieben. Dort wird explizit die gute Adsorptions- und Desorptionscharakteristik aufgrund der gleichmäßigen Kanalstruktur beschrieben. Aus diesem Stand der Technik sind auch Mehrkammersysteme mit solchen Wabenstrukturen bekannt.

Alle diese bekannten Systeme sind Mehrkammersysteme, die aus mindestens zwei adsorptiven Volumina bestehen. Das Problem bei der Reduzierung der Restemissionen besteht aber nicht nur darin, auf der Atmosphärenseite des Filtersystems ein möglichst gut desorbierendes Filtervolumen zu haben, sondern dieses Filtervolumen muss ganz bestimmte Eigenschaften besitzen, damit es in der Anwendung funktioniert. Dieses Filterelement muss, nachdem es freigespült worden ist, eine Restkapazität für Kohlenwasserstoffe aufweisen, die von dem Hauptkanister d.h. Haupt-Aktivkohlefilter entweichen können. Diese Restkapazität muss bei einer Temperaturerhöhung von 20° C auf 42° C erhalten bleiben. Weiterhin darf dieses Filterelement, sofern es bei dem Freispülvorgang nicht alle zuvor adsorbierten Kohlenwasserstoffe wieder abgegeben hat, diese nicht wieder durch Temperaturerhöhung von 20° C auf 42° C abgeben.



Diese Temperaturerhöhung von 20° C auf 42° C resultiert aus einem vorgeschriebenen Testablauf gemäß der CARB (California Air Research Board) Behörde, bei dem ein komplettes Kraftstofftankentlüftungssystem definiert in der Weise vorgealtert wird, dass es mit einer vorgegebenen Anzahl Zyklen beladen und immer wieder freigespült wird. Anschließend werden die Emissionen über einen 2- oder 3-Tageszyklus aufgenommen. Innerhalb dieses Tests wird einmal pro Tag das gesamte Kraftstofftankentlüftungssystem von 20° C auf 42° C aufgeheizt und wieder abgekühlt. Dabei werden zum einen Kraftstoffdämpfe aus dem Tank verdunstet und von dem Haupt-Aktivkohlefilter aufgenommen und zum anderen werden aus dem Haupt-Aktivkohlefilter Kohlenwasserstoffe desorbiert, die von dem Zusatzfilterelement aufgenommen werden müssen.

Die Kraftstoffdämpfe, die während der Betankung aus dem Tank verdunsten und in dem Haupt-Aktivkohlefilter aufgenommen werden, werden dort fraktioniert. Am besten werden die höher siedenden Komponenten adsorbiert und am schlechtesten die Niedrigsieder wie n-Butan, n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan. Man geht deswegen davon aus, dass nach einer gewissen Anzahl Zyklen hinter dem Haupt-Aktivkohlefilter bei der Betankung maximal die oben aufgeführten Stoffe von C4 (n-Butan) bis C7 (n-Heptan) durchbrechen und das Zusatzfilterelement beladen. Da während der Regenerierung des Systems durch Freispülen keine Temperaturerhöhung vorliegt und die Spülzeiten in der Regel sehr kurz gewählt sind, bleibt auch auf dem Zusatzfilterelement eine Restbeladung erhalten. Hierbei wird sich bei zunehmender Anzahl von Alterungszyklen auf dem Zusatzfilterelement vermehrt n-Heptan als Restbeladung sammeln, da dieses den höchsten Siedepunkt der vier aufgeführten Kohlenwasserstoffe besitzt; die anderen Kohlenwasserstoffe C4 bis C6 werden zunehmend verdrängt. Man geht weiterhin davon aus, dass nach einer gegebenen Anzahl von Alterungszyklen in der Phase der Temperaturerhöhung auf 42° C nur noch n-Butan aus dem Hauptaktivkohlefilter entweicht, da dieses den

niedrigsten Siedepunkt hat. Das Zusatzfilterelement muss sich sorptiv folglich so verhalten, dass sich trotz seiner Restbeladung, einer Temperaturerhöhung von 20° C auf 42° C und einer zusätzlichen n-Butan-Beladung aus dem Haupt-Aktivkohlefilter eine Emission von maximal 10 mg/Tag ergibt.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es also, ein Verfahren zur Beschreibung des Sorptionsverhaltens eines solchen Zusatzfilterelementes zu definieren, so dass dieses in Verbindung mit einem Haupt-Aktivkohlefilter, wie einem Aktivkohlekanister, zu einem Gesamtsystem führt, das maximal eine Emission von 10 mg Kohlenwasserstoffen pro Tag freigibt.

In der US 6 540 815 ist bereits versucht worden, das Adsorptionsverhalten eines solchen Zusatzfilterelementes zu beschreiben. Dort wird jedoch nur auf die Adsorptionsisotherme eingegangen. Es wird beschrieben, dass bei einem flachen Verlauf der Adsorptionsisotherme des Zusatzfilterelementes eine besonders gute Reduzierung der Gesamtemissionen erreicht werden kann. Das Zusatzfilterelement wird in Verbindung mit den Eigenschaften des Haupt-Aktivkohlefilters beschrieben. Das der Tankseite zugewandte erste Filterelement zeigt bei hohen Konzentrationen einen steilen Verlauf der Isotherme und soll zwischen (5 und 50) % n-Butan in Luft eine inkrementelle Adsorptionskapazität von mehr als 35 g/l aufweisen, und das der Atmosphärenseite zugewandte zweite Filterelement zeigt bei hohen Konzentrationen einen flachen Verlauf der Isotherme und soll zwischen (5 und 50) % n-Butan in Luft eine inkrementelle Adsorptionskapazität von weniger als 35 g/l aufweisen. Der steile Isothermenverlauf des ersten Filterelementes beschreibt das Verhalten von typischen bekannten Tankentlüftungskohlen.

In der zuletzt genannten US 6 540 815 sind die Isothermen für die bekannten Tankentlüftungskohlen BAX1100 und BAX1500 von Westvaco angegeben, bei

welchen es sich um zwei typische, im Bereich der Tankentlüftung eingesetzte Aktivkohlen handelt. Die Aktivkohle CNR115 von der Firma Norit und die Aktivkohle FX1135 von der Firma Pica, die beide ebenfalls in der Tankentlüftung eingesetzt werden, zeigen einen ähnlich steilen Anstieg bei hohen Konzentrationen und liegen in dem angegebenen Konzentrationsbereich deutlich über 35 g/l. Den flachen Verlauf bei dem Zusatzfilterelement erhält man entweder durch die Wahl einer entsprechenden Aktivkohle wie beispielsweise beim Ausführungsbeispiel 3 gemäß der US 6 540 815 oder durch Verdünnung einer Tankentlüftungskohle gemäß den Ausführungsbeispielen 1 und 2 der US 6 540 815.

Die Klassifizierung in steile und flache Adsorptionsisothermen – je nach Anwendungsfall – beschreibt jedoch nicht notwendigerweise ein funktionierendes System. Man kann ein Zusatzfilterelement auf Basis eines Wabenkörpers herstellen, der eine sehr flache Adsorptionstherme aufweist, und kann damit eine Reduzierung der Emissionen des Haupt-Aktivkohlefilters erreichen. Diese Reduzierung kann jedoch je nach Anwendungsfall nicht ausreichend sein. Weiterhin wurde festgestellt, dass bei einer sehr niedrigen Emission des Haupt-Aktivkohlefilters im Bereich von (10 – 50) mg/Tag ein Zusatzfilterelement, das bei einer hohen Emission noch eine sehr gute Reduzierung gebracht hat, hier nur noch eine geringe bis gar keine Reduzierung bringt.

Figur 1 zeigt die Adsorptionsisothermen für drei verschiedene Zusatzfilterelemente, die als Wabenkörper aus bzw. mit Aktivkohle ausgebildet sind. Die Beispiele 1 und 2 sind gemäß der DE 101 04 882 hergestellt worden, die dritte Kurve zeigt Example 2 aus der US 6 540 815. Alle Beispiele, auf die in dieser Druckschrift eingegangen wird, sind in der Tabelle 1 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 1

	B.E.T.- Oberfläche	gesamtes Poren- volumen*	Micro-poren- volumen**	Mesopren- volumen***	BWC in Granulat- form <sup>+</sup>	BWC in Waben- struktur <sup>++</sup>
Beispiel 1	2000 m <sup>2</sup> /g	1,3 cm <sup>3</sup> /g	0,1 cm <sup>3</sup> /g	-	15 g/100 ml	1,7 g
Beispiel 2	1900 m <sup>2</sup> /g	1,3 cm <sup>3</sup> /g	0,8 cm <sup>3</sup> /g	0,92 cm <sup>3</sup> /g	10 g/100 ml	1,85 g
Beispiel 3	2000 m <sup>2</sup> /g	1,6 cm <sup>3</sup> /g	0,85 cm <sup>3</sup> /g	0,92 cm <sup>3</sup> /g	11 g/100 ml	1,95 g
Beispiel 4	2000 m <sup>2</sup> /g	1,0 cm <sup>3</sup> /g	0,85 cm <sup>3</sup> /g	0,33 cm <sup>3</sup> /g	10,5 g/100 ml	2,3 g
US 6 540 815	-	-	-	-	-	2,4 g <sup>+++</sup>
Example 2						

\* Aus der Stickstoffadsorptionsisotherme nach Gurvitch

\*\* Aus der Stickstoffisotherme nach Barrett, Joyner und Halenda

\*\*\* Aus dem Quecksilberintrusionsdiagramm nach der Washburn-Gleichung berechnet

+ Gemessen gemäß ASTM-D5228-92 mit 100% n-Butan

++ Gemessen im Neuzustand, Wert nach 5 Zyklen

in Anlehnung an die ASTM-D5228-92, Beladung mit 50 % n-Butan in Luft, 0,1 l/min

Desorption mit 22 l/min für 15 Minuten

+++ berechnet aus den Angaben in Tabelle 1 in der US 6 540 815

Man kann deutlich die Unterschiede in den Porenverteilungen und den inneren Oberflächen der verwendeten Aktivkohlen erkennen. Ebenso deutlich sind die Unterschiede in der n-Butan-Arbeitskapazität (Butan Working Capacity; BWC). Die Arbeitskapazitätsbestimmung an den Aktivkohlegranulaten wurde gemäß der ASTM-D5228-92 mit 100 % n-Butan durchgeführt. Die Arbeitskapazitätsbestimmung an den Wabenstrukturen wurde ebenfalls in Anlehnung an die ASTM-D5228-92 durchgeführt. Es wurde mit 50 % n-Butan in Luft bei 0,1 l/min bis zu einem Durchbruch von 5000 ppm beladen und anschließend mit 22 l/min 15 Minuten lang desorbiert.

Figur 1 verdeutlicht, dass alle drei dargestellten Beispiele eine flache Adsorptionsisotherme, die für den jungfräulichen Zustand gilt, aufweisen, die im Bereich zwischen 5 % und 50 % in der Steigung deutlich unterhalb von 35 g/l liegen. Die Beispiele 1 und 2 sollten also wie das Beispiel 3 aus der US 6 540 815 eine Reduzierung von Kohlenwasserstoffemissionen zur Folge haben. Diese Tatsache wird zunächst durch Figur 2 verdeutlicht, in der die Emissionen eines Aktivkohlekanisters ohne und mit den Filtern aus Beispiel 1 und 2 dargestellt sind. Der Aktivkohlekanister selbst hat deutlich mehr als 100 Zyklen mit Kraftstoff durchlaufen. Für die Messungen wurde er zunächst mit (bzw. ohne) Zusatzfilterelement drei Zyklen mit n-Butan mit einer Konzentration von 50 % in Luft bis zu einem Durchbruch von 2 g beladen und anschließend mit 300 l zurückgespült. Nach einer Ruhepause von 6 Stunden wurden zwei Aufheizzyklen während zwei Tage gestartet. Figur 2 verdeutlicht die Reduzierung der Emissionen durch Verwendung eines Zusatzfilterelementes. Die Filter aus diesen beiden Beispielen sind anschließend in Tankentlüftungssystemen nach dem gleichen Verfahren, jedoch mit deutlich niedrigeren Emissionen des Haupt-Aktivkohlefilters vermessen worden. Die Ergebnisse aus diesen beiden Versuchen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

	<b>Emissionen nach 20 Zyklen Voralterung des Gesamtsystems mit Kraftstoff</b>	
	<b>Aktivkohlefilter ohne Zusatzfilter</b>	<b>Aktivkohlefilter mit Zusatzfilter</b>
Beispiel 1	33 mg/Tag	31 mg/Tag
Beispiel 2	7,95 mg/Tag	10,3 mg/Tag

Man erkennt, dass in beiden Fällen durch den Zusatzfilter keine Emissionsreduzierungen erreicht wurden. Trotz der flachen Ausgestaltung der

Adsorptionsisotherme der Zusatzfilterelemente konnten die Emissionen des Haupt-Aktivkohlefilters nicht reduziert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Filtersystem zur Reduzierung von Kohlenwasserstoffemissionen zu schaffen, das – ausgehend von der gegebenen Emission eines Haupt-Aktivkohlefilters eines Tankentlüftungssystems – eine Reduzierung der Emissionen von Kohlenwasserstoffen unterhalb von 10 mg/Tag bzw. CARB-Testzyklus sicherstellt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. Bevorzugte Aus- bzw. Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Systems sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Für ein funktionierendes Tankentlüftungssystem sind die folgenden Gesichtspunkte entscheidend:

1. Die Emission des Haupt-Aktivkohlefilters darf einen vorgegebenen Maximalwert nicht überschreiten;
2. das Zusatzfilterelement muss bei einer Temperaturerhöhung von 20° C auf 42° C noch eine genügend hohe Restkapazität haben, um die Emissionen des Haupt-Aktivkohlefilters aufzunehmen;
3. bei einer sehr geringen Beladung aus dem Haupt-Aktivkohlefilter dominiert die Eigenemission des Zusatzfilterelementes. Diese Eigenemission darf in einem Aufheizzyklus bei einer Temperaturerhöhung von 20° C auf 42° C einen maximalen Wert nicht überschreiten.

Zur Lösung von Punkt 1 oben wurden bereits – wie eingangs erwähnt – durch Mehrkammersysteme optimierte Aktivkohlefilter entwickelt, die nur noch maximal

50 mg/Tag an Emissionen freisetzen. In einigen Fällen werden sogar nur noch Emissionen im Bereich von (10 – 20) mg/Tag freigesetzt.

Da das Zusatzfilterelement durch Alterung (- Durchfahren mehrerer Adsorptions- und Desorptionszyklen) zum einen eine Restbeladung aufbaut und zum anderen möglicherweise an Restkapazität verliert, muss sein Verhalten im gealterten Zustand definiert werden. In Figur 3 ist der grundsätzliche Unterschied zwischen dem Adsorptionsverhalten im Neuzustand und der Arbeitskapazität nach einer Alterung mit 20 Zyklen mit einer Mischung aus n-Heptan, n-Hexan und n-Pentan für das oben erwähnte Beispiel 3 dargestellt. Die sich einstellende Arbeitskapazität wird durch Temperaturerhöhung ganz wesentlich abgeschwächt. Figur 3 verdeutlicht, dass aus der Adsorptionsisotherme im Neuzustand grundsätzlich nicht auf das Sorptionsverhalten nach z.B. 20 Alterungszyklen unter Temperaturerhöhung geschlossen werden kann. Die rechte strichlierte Kreislinie markiert den Bereich hoher Beladungskonzentrationen, wie sie während der Alterung im Realfall während des Betankens auftreten, und die linke strichlierte Kreislinie markiert den Bereich niedriger Beladungskonzentrationen, wie sie während des Emissionstestes mit Temperaturerhöhung auftreten. Treten sehr niedrige Beladungskonzentrationen auf, so wird das Adsorptionspotential soweit abgesenkt, dass eine Desorption stattfindet. Ein und derselbe Filter kann also bei hohen Beladungskonzentrationen noch eine Restkapazität besitzen und bei sehr niedrigen Beladungskonzentrationen zusätzlich zu der Beladung noch Kohlenwasserstoffe desorbieren. Genau dies ist bei den Filtern aus den Beispielen 1 und 2 aufgetreten.

Ausgehend von dem Diagramm in Figur 1 erweisen sich solche Adsorbentien für den Einsatz in dem Restemissionsfilter, d.h. in dem Zusatzfilterelement, als besonders vorteilhaft, die zum einen aufgrund ihrer Porenstruktur auch bei einer Temperatur von 42° C noch eine ausreichende Arbeitskapazität aufweisen und aufgrund der

Porenstruktur auch eine möglicherweise vorhandene Restbeladung gut festhalten. Eine hohe Arbeitskapazität, insbesondere bei 42° C, erhält man durch einen hohen Mikroporenanteil, der durch das Mikroporenvolumen quantifizierbar ist. Die Fähigkeit, die in den Mikroporen festgehaltene Restbeladung festzuhalten, wird neben der Mikroporenstruktur auch durch einen Anteil an Mesoporen beeinflusst, der durch das Mesoporenvolumen quantifizierbar ist.

Zur definierten Voralterung und zur Untersuchung des Emissionsverhaltens mit und ohne Zusatzbeladung wurde ein definiertes Testverfahren entwickelt, wie es nachfolgend beschrieben wird:

Zusatzfilterelemente werden mit einer Mischung aus n-Heptan, n-Hexan und n-Pentan gezielt vorgealtert. Die drei Substanzen werden hierzu in eine Waschflasche gegeben, deren Ausgang mit dem Eingang des Zusatzfilterelementes verbunden ist. Durch die Waschflasche werden 0,1 l/min trockene Luft geleitet. Auf der Abströmseite des Zusatzfilterelementes wird mit einem Kohlenwasserstoffsensor gemessen, wann der Durchbruch von 5000 ppm (Butanäquivalent) erreicht wird. Nach Erreichen des Durchbruches wird der Filter mit 22 l/min 15 Minuten lang in der entgegengesetzten Richtung gespült. Dieser Vorgang wird für 20 Zyklen wiederholt. Im Anschluss daran wird der Filter noch einmal 3 Zyklen mit 50 % n-Butan in Luft mit 0,1 l/min bis zu einem Durchbruch von 5000 ppm beladen und mit 22 l/min 15 Minuten lang desorbiert. Nach diesen drei zusätzlichen Zyklen wird das Zusatzfilterelement in einem luftdicht verschlossenen Behälter 16 Stunden lang bei 23° C gelagert. Anschließend wird das Zusatzfilterelement in eine dichte Box mit 60 l Inhalt mittels einer Halterung eingebaut. Die Halterung ist an einer Seite offen, und auf der anderen Seite ist eine Zuleitung angeschlossen, über die von außen Luft oder ein n-Butan-Luftgemisch dosiert werden kann. In der Box befinden sich Ventilatoren zum Umwälzen der Luft, Temperatursensoren zur Bestimmung der



Temperatur, und ein Kohlenwasserstoffsensor zur Bestimmung der n-Butan-Konzentration. Die Box wird mit dem eingebauten Filter in einen Klimaschrank gestellt. Mit dem Klimaschrank wird eine Temperaturrampe gefahren, bei der die Temperatur von 20° C in 12 Stunden auf 42° C erhöht wird. Parallel zu dieser Temperaturerhöhung werden impulsweise über die Zuleitung zur Filterhalterung ein n-Butan-Luftgemisch mit 50 mg n-Butan zudosiert. Nach den 12 Stunden wird mit der gleichen Rate wieder abgekühlt, wobei jetzt nicht mehr zudosiert wird. Mit diesem Test wird ein Aktivkohlefilter simuliert, der definiert über 12 Stunden eine Menge von 50 mg n-Butan desorbiert. Dieser Zyklus wird zweimal durchlaufen und die Menge an emittiertem n-Butan bestimmt.

Um das Desorptionsverhalten der Zusatzfilterelemente gemäß den Beispielen 1 bis 4 zu untersuchen, wurde dieser Test nur mit einer Zudosierung von 1,0 l Luft über 12 Stunden durchgeführt. Das Ergebnis dieses Tests ist in Figur 4 dargestellt. Es sind deutlich die Unterschiede für die verschiedenen Filtertypen zu erkennen. Die Grenzwerte für den ersten und zweiten Zyklus, für die spätere Charakterisierung der Zusatzfilterelemente, sind als waagrechte Linien eingezeichnet. Man sieht, dass der Filter gemäß Beispiel 1 die Grenzwerte in beiden Zyklen deutlich überschreitet. Der Filter gemäß Beispiel 2 überschreitet den Grenzwert im zweiten Zyklus. Hier tritt also durch Luftspülung und Temperaturerhöhung ein zu starker Desorptionseffekt auf.

Zum Test der Restkapazität und des Emissionsverhaltens bei einer zusätzlichen Beladung wurde der Versuch anschließend mit einer Zudosierung von 50 mg n-Butan über 12 Stunden Aufheizphase durchgeführt. Da Beispiel 1 bereits eine zu hohe Eigenemission aufwies, wurde dieser Filter gemäß Beispiel 1 in diesem Versuch nicht mehr mit vermessen.

In Figur 5 sind die Ergebnisse für die Beispiele 2 bis 4 gemeinsam mit der Kurve für die zudosierte n-Butanmenge dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die Emissionswerte im ersten Aufheizzyklus niedriger sind als bei der Messung, bei der nur mit Luft dosiert wurde (siehe Figur 4). Dies liegt daran, dass in diesem Fall keine zusätzliche Beladung aufgebracht sondern bewusst eine Desorption herbeigeführt wird. Da die Spülluft kein n-Butan enthält, ist das Partialdruckgefälle so groß, dass Desorption auftritt.

In dem Diagramm in Figur 3 befindet man sich also sehr weit links außerhalb des dargestellten Bereiches. Aufgrund der Tatsache, dass mit zunehmender n-Butan-Konzentration auch die Beladungsmenge sehr stark zunimmt, kehren sich die Desorptionseffekte sehr schnell in Adsorption um und bei weiterer Konzentrationserhöhung schließlich in Durchbrucheffekte. Dieses Verhalten des großen Beladungsgradienten bei niedrigen Konzentrationen nahe Null und dem damit verbundenen raschen Umschwenken von Desorption zu Adsorption ist typisch für sogenannte "günstige" Sorptionsisothermen, welche eine negative Krümmung aufweisen. Bei der Dosierung von 50 mg in 12 Stunden treten wieder die normalen Adsorptions- und Durchbrucheffekte auf.

Das Ergebnis der Beladungsmessung zeigt, dass die Restkapazität des Filters von Beispiel 2 nicht ausreichend war, um die Emissionen im zweiten Zyklus unter 10 mg bzw. in der Summe mit dem ersten Zyklus unter 20 mg zu halten. Die Grenzwerte für den ersten Zyklus und den zweiten Zyklus sind in Figur 5 jeweils mit waagrechten Linien eingezeichnet.

Alle Daten aus den Versuchen mit den Beispielen 1 bis 4 sind in Tabelle 3 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 3

	Arbeitskapazität bei 5 % n-Butan	Emissionen in mg bei Dosierung von reiner Luft		Emissionen in mg bei Dosierung von 50 mg/Zyklus	
		1. Zyklus	2. Zyklus	1. Zyklus	2. Zyklus
Beispiel 1	0,2 g	12	26	-	-
Beispiel 2	0,45 g	7,5	16	4,5	26
Beispiel 3	0,55 g	5	11	1,8	12,6
Beispiel 4	0,85 g	8	14	3,9	11,8

Alle Angaben beziehen sich auf einen Filter nach Voralterung mit 20 Zyklen mit einer Mischung von Pentan, Hexan und Heptan im Verhältnis 1:1:1.

Aus dieser Tabelle lassen sich Vorgaben für das Zusatzfilterelement für ein Tankentlüftungssystem ableiten.

Für ein funktionstüchtiges System werden folgende Parameter festgelegt:

1. Charakterisierung der Restkapazität des Zusatzfilters:

Der Zusatzfilter muss nach 20 Zyklen Alterung mit einer Mischung aus Pentan, Hexan und Heptan bei 23° C mindestens eine Arbeitskapazität gegenüber 5 % n-Butan in Luft von 0,5 g haben.

2. Charakterisierung der Eigenemission des Zusatzfilters:

Nach 20 Zyklen Alterung mit einer Mischung aus Pentan, Hexan und Heptan und anschließenden 3 Zyklen mit 50 % n-Butan in Luft sowie einer anschließenden Lagerung ohne Durchströmung bei 23° C für 12 Stunden darf der Filter bei anschließender Aufheizung auf 42° C über eine Zeitdauer von 12 Stunden mit einem Volumendurchsatz von 1 l in den 12 Stunden maximal eine Menge von 8 mg Kohlenwasserstoff (Äquivalent zu C4 n-Butan) abgeben.

3. Der Haupt-Aktivkohlefilter darf über die Dauer von zwei Aufheizzyklen maximal eine Menge von 100 mg Kohlenwasserstoff (Äquivalent zu C4 n-Butan) abgeben.

Ein Restemissionsfilter, d.h. ein erfindungsgemäßes Zusatzfilterelement, mit solchen geringen Eigenemissionen und entsprechend hohen Restkapazitäten ergibt sich, wenn als Adsorbens ein Material verwendet wird, das ein Mikroporenvolumen – ermittelt aus der Stickstoffisotherme nach Barrett, Joyner und Halenda – von mindestens  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , bevorzugt von mehr als  $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ , aufweist und dabei gleichzeitig über eine n-Butan-Arbeitskapazität von mindestens  $10 \text{ g}/100 \text{ ml}$  gemäß ASTM-D5228-92 mit 100 % n-Butan verfügt. Für eine solche Arbeitskapazität muss eine genügend große Mesoporenstruktur vorhanden sein. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Mesoporenvolumen – ermittelt aus einem Quecksilberintrusionsdiagramm nach der Washburn-Gleichung – einen Wert von mindestens  $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ , bevorzugt von mehr als  $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ , aufweist. Um eine Diffusion von Kohlenwasserstoffen aus den Mikroporen durch die Mesoporen nach außen und damit auftretende Emissionen zu verhindern oder möglichst niedrig zu halten, darf das Mesoporenvolumen eine bestimmte Größe nicht überschreiten. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Mesoporenvolumen – ermittelt aus einem Quecksilberintrusionsdiagramm nach der Washburn-Gleichung – einen Wert von maximal  $0,95 \text{ cm}^3/\text{g}$ , bevorzugt von maximal  $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ , aufweist.

Die Eigenemissionen des Zusatzfilterelementes können noch durch eine zusätzliche Adsorptionsschicht verbessert werden. Diese muss nur noch die restlichen 4 bis  $10 \text{ mg}/\text{Tag}$  aufnehmen. Eine solche Zusatzschicht oder auch Zusatzelement kann z.B. aus einer sehr dünnen dreidimensionalen Fasermatrix, in die Adsorberpartikel fixiert sind, bestehen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Zusatzschicht aus einem siebförmig gepressten hochporösen Aktivkohlekörper gebildet wird, der

mittels Bindemittel miteinander verbundene Adsorberpartikel einer groben Kornfraktion aufweist. Als Bindemittel für eine solche verpresste Aktivkohlestruktur eignet sich besonders gut ein Polyamid. Hierbei hat diese Adsorbensstruktur eine Adsorptionskapazität bei 25° C bei einer n-Butan-Konzentration zwischen (5 und 50)Vol-% von größer als 35 g n-Butan pro Liter. Der Aufbau eines Zusatzfilterelementes bestehend aus einem Wabenkörper 1 mit einem weiteren flachen Zusatzelement 2 ist in Figur 6 schematisch dargestellt. Das Zusatzelement kann dabei mit dem Wabenkörper mit Hilfe eines Klebers fest verbunden sein. Hierfür kann wie auch schon bei dem siebförmig gepressten hochporösen Aktivkohlekörper ein Polyamid verwendet werden.

Neben den zusätzlichen adsorptiven Eigenschaften des Zusatzelementes hat dieses für den Fall der Desorption noch die nützliche Eigenschaft, dass es als Diffusor wirkt und für eine homogene An- und Durchströmung der Kanäle des Wabenkörpers sorgt.

Eine weitere Reduzierung der Emissionen kann dadurch erreicht werden, indem das Zusatzfilterelement in eine Schicht aus einem PCM (Phase Changing Material) eingehüllt wird, das seinen Phasenübergang von kristallin zu flüssig zwischen 35 ° und 45° C, vorzugsweise zwischen 39° und 42° C hat. Hierdurch kann zum einen Adsorptionswärme aus dem Zusatzfilterelement aufgenommen werden, wodurch sich dessen Kapazität erhöht und zum anderen von außen während der Aufheizphase zugeführte Wärme gespeichert und abgepuffert werden, wodurch sich ebenfalls die Kapazität erhöht, da sich das Zusatzfilterelement nur stark zeitverzögert aufheizt und die Endtemperatur von 42° C während des CARB-Zyklus nicht erreicht. Ein solcher Aufbau ist schematisch in Figur 7 dargestellt. Die PCM-Schicht 33 hüllt den Wabenkörper 11 samt Zusatzelement 22 ein.

Helsa-Werke Helmut Sandler GmbH & Co. KG,  
Bayreuther Str. 3 – 11, 95482 Gefrees

**Ansprüche:**

1. Zusatzfilterelement einer Filtervorrichtung insbesondere zur Reduzierung von Emissionen eines Tankentlüftungssystems eines Kraftfahrzeuges, welches mit einem Haupt-Aktivkohlefilter verbunden ist,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Zusatzfilterelement Adsorbentien aufweist, die zum Erreichen einer hohen Arbeitskapazität, insbesondere bei 42° C, ein hohes Mikroporenvolumen, und die zum Festhalten einer möglicherweise in den Mikroporen vorhandenen Restbeladung ein Mesoporenvolumen besitzen.
2. Zusatzfilterelement nach Anspruch 1  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Mikroporenvolumen mindestens 0,4 cm<sup>3</sup>/g, vorzugsweise mindestens 0,7 cm<sup>3</sup>/g, beträgt.

3. Zusatzfilterelement nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Mesoporenvolumen mindestens  $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ , vorzugsweise  
mindestens  $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ , beträgt.
4. Zusatzfilterelement nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Mesoporenvolumen maximal  $0,95 \text{ cm}^3/\text{g}$ , vorzugsweise maximal  
 $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ , beträgt.
5. Zusatzfilterelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Zusatzfilterelement einen Filterkörper mit einer Wabenstruktur  
aufweist.
6. Zusatzfilterelement nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass auf der Rückseite des Filterkörpers ein kleines adsorptives  
Zusatzelement vorgesehen ist, das einen relativ kleinen Druckabfall besitzt  
und dessen Adsorptionskapazität bei  $25^\circ \text{ C}$  bei einer n-Butan-Konzentration  
zwischen (5 und 50) Vol-% größer  $35 \text{ g n-Butan pro Liter}$  beträgt.
7. Zusatzfilterelement nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Zusatzelement einen Trägerkörper aus einer dreidimensionalen  
Fasermatrix aufweist, in der Adsorberpartikel fixiert sind.

8. Zusatzfilterelement nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Zusatzelement von einem siebförmigen gepressten hochporösen Aktivkohlekörper gebildet ist, der mittels eines Bindemittels miteinander verbundene Adsorberpartikel einer groben Kornfraktion aufweist.
9. Zusatzfilterelement nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der siebförmige gepresste Aktivkohlekörper mittels des die Adsorberpartikel miteinander verbindenden Bindemittels an dem Wabenstruktur-Filterkörper befestigt ist.
10. Zusatzfilterelement nach Anspruch 8 oder 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Bindemittel ein Polyamid-Bindemittel ist.
11. Zusatzfilterelement nach einem der Ansprüche 5 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der mindestens eine Wabenstruktur-Filterkörper und das Zusatzelement in eine PCM-Schicht eingehüllt sind, die im Temperaturbereich zwischen (35 und 45) ° C, vorzugsweise zwischen (39 und 42) ° C, einen Phasenübergang besitzt.
12. Zusatzfilterelement nach einem der Ansprüche 5 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Wabenstruktur-Filterkörper aus mindestens zwei Wabenstruktur-Teilkörpern besteht.

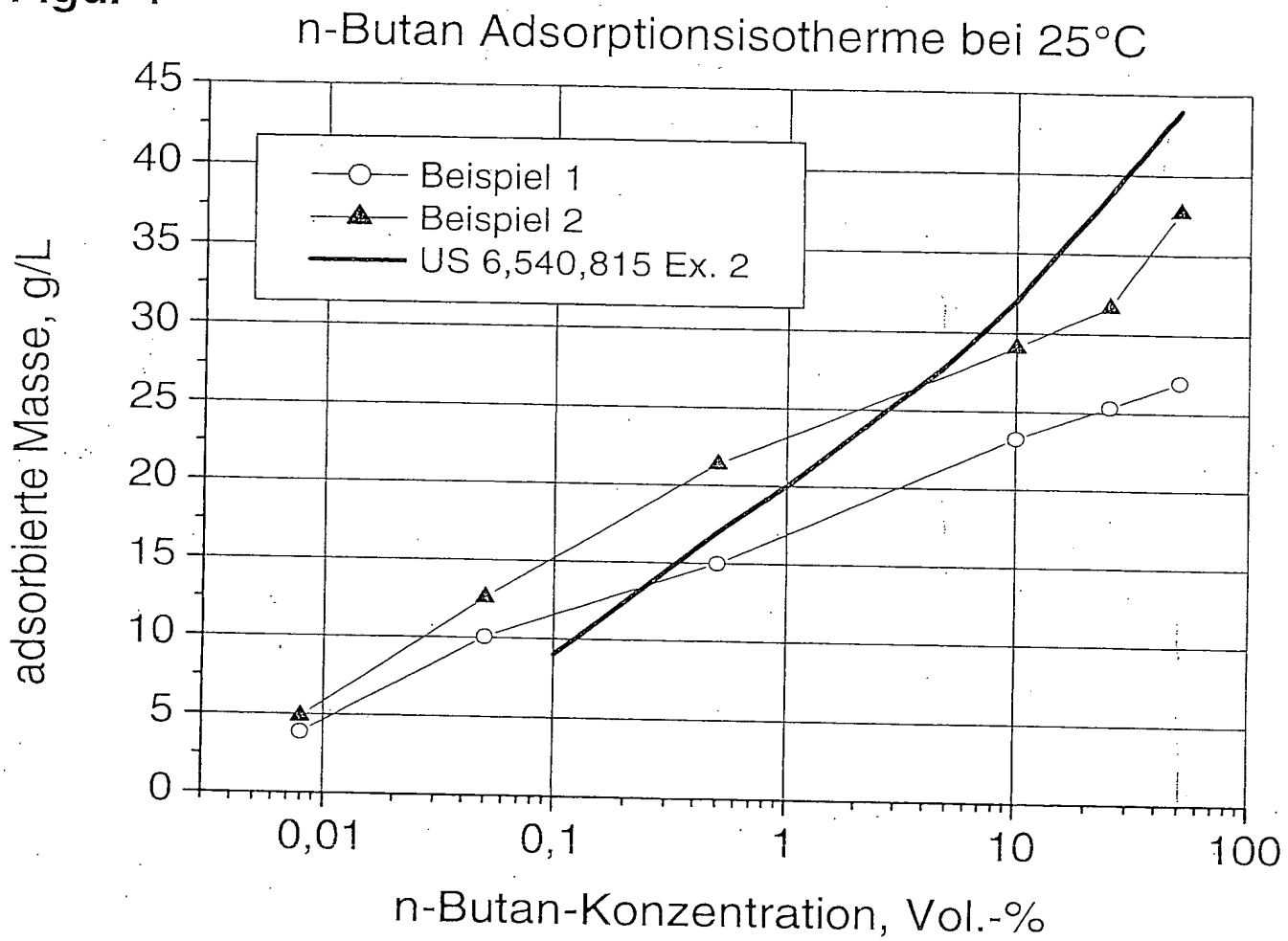


Helsa-Werke Helmut Sandler GmbH & Co. KG,  
Bayreuther Str. 3 – 11, 95482 Gefrees

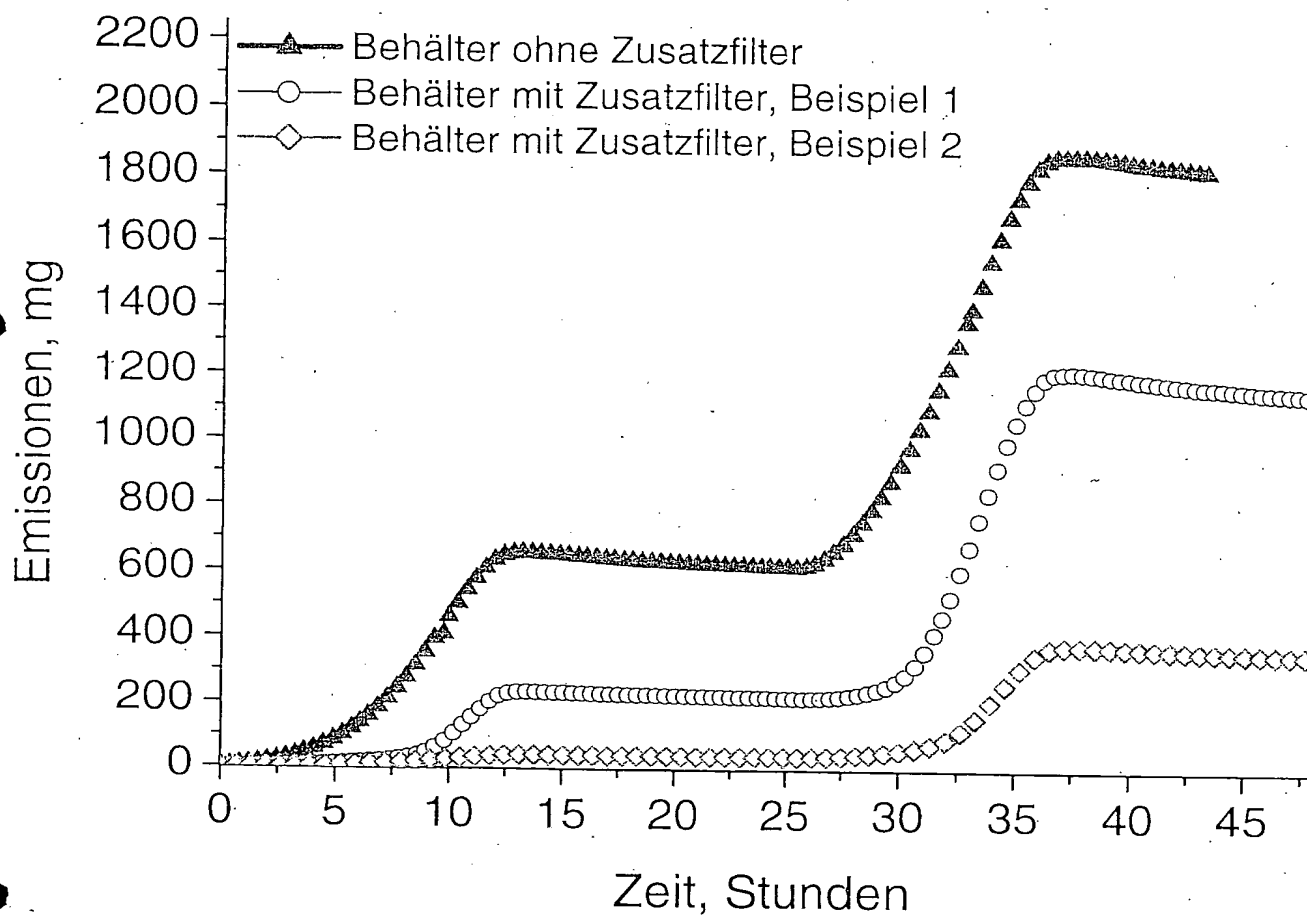
**Zusammenfassung:**

Es wird ein Zusatzfilterelement einer Filtervorrichtung insbesondere zur Reduktion von Emissionen eines Tankentlüftungssystems eines Kraftfahrzeuges beschrieben, wobei das Zusatzfilterelement mit einem Haupt-Aktivkohlefilter verbunden ist. Das Zusatzfilterelement weist Adsorbentien auf, die zum Erreichen einer hohen Arbeitskapazität, insbesondere bei 42° C, ein hohes Mikroporenvolumen, und die zum Festhalten einer möglicherweise in den Mikroporen vorhandenen Restbeladung ein Mesoporenvolumen besitzen. Das Mikroporenvolumen beträgt mindestens 0,4 cm<sup>3</sup>/g und das Mesoporenvolumen beträgt maximal 0,95 cm<sup>3</sup>/g.

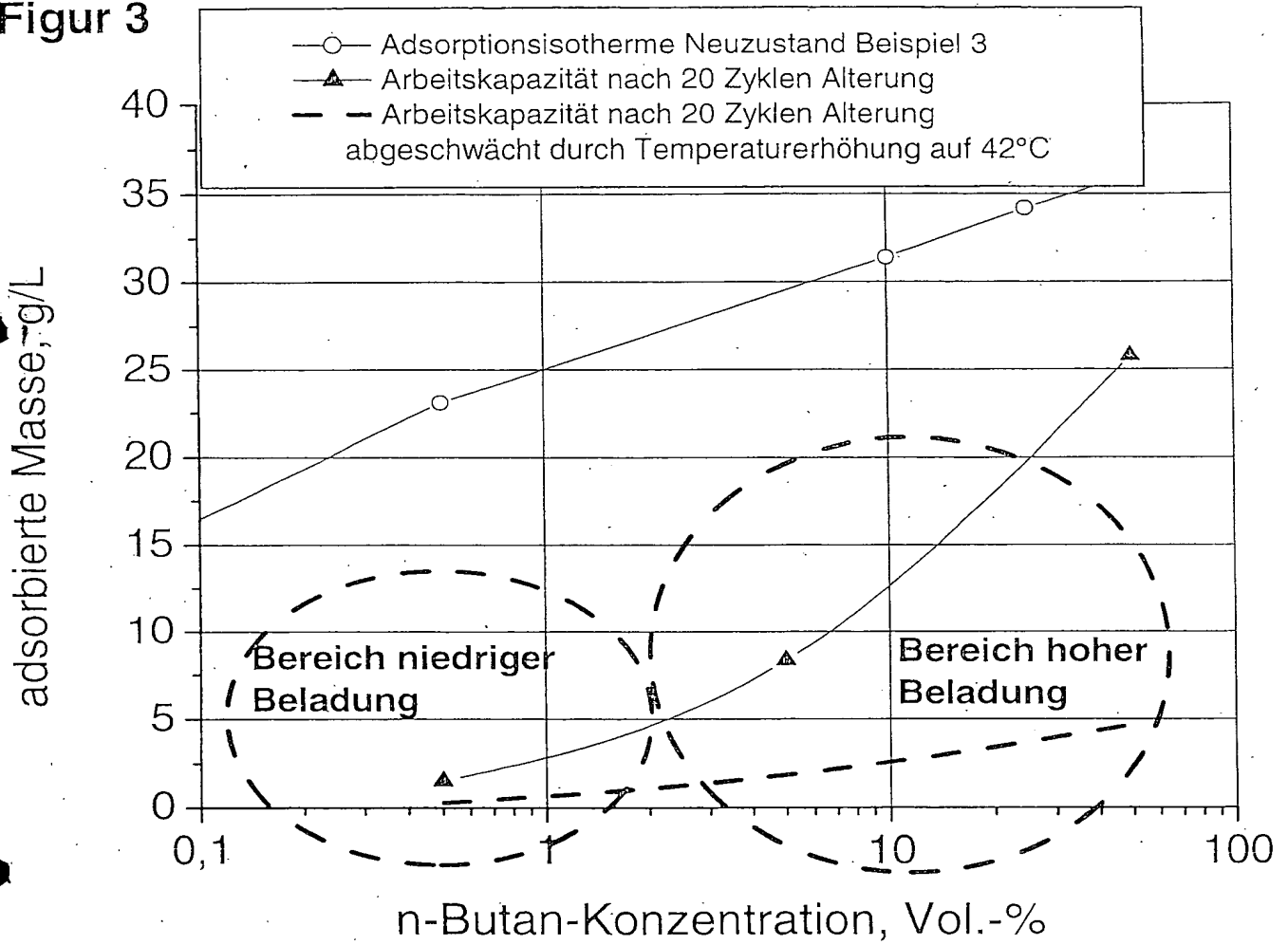
Figur 1



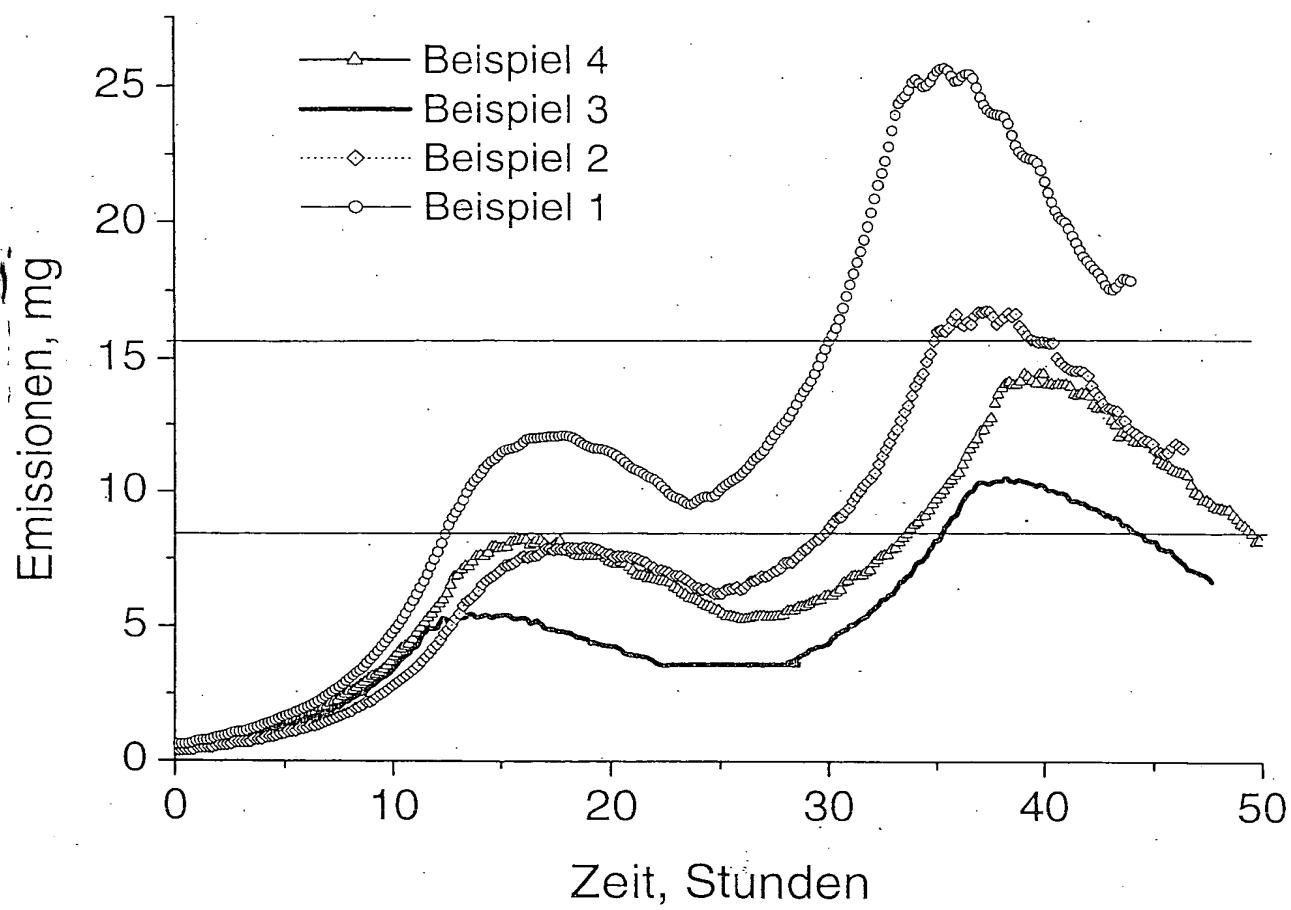
Figur 2



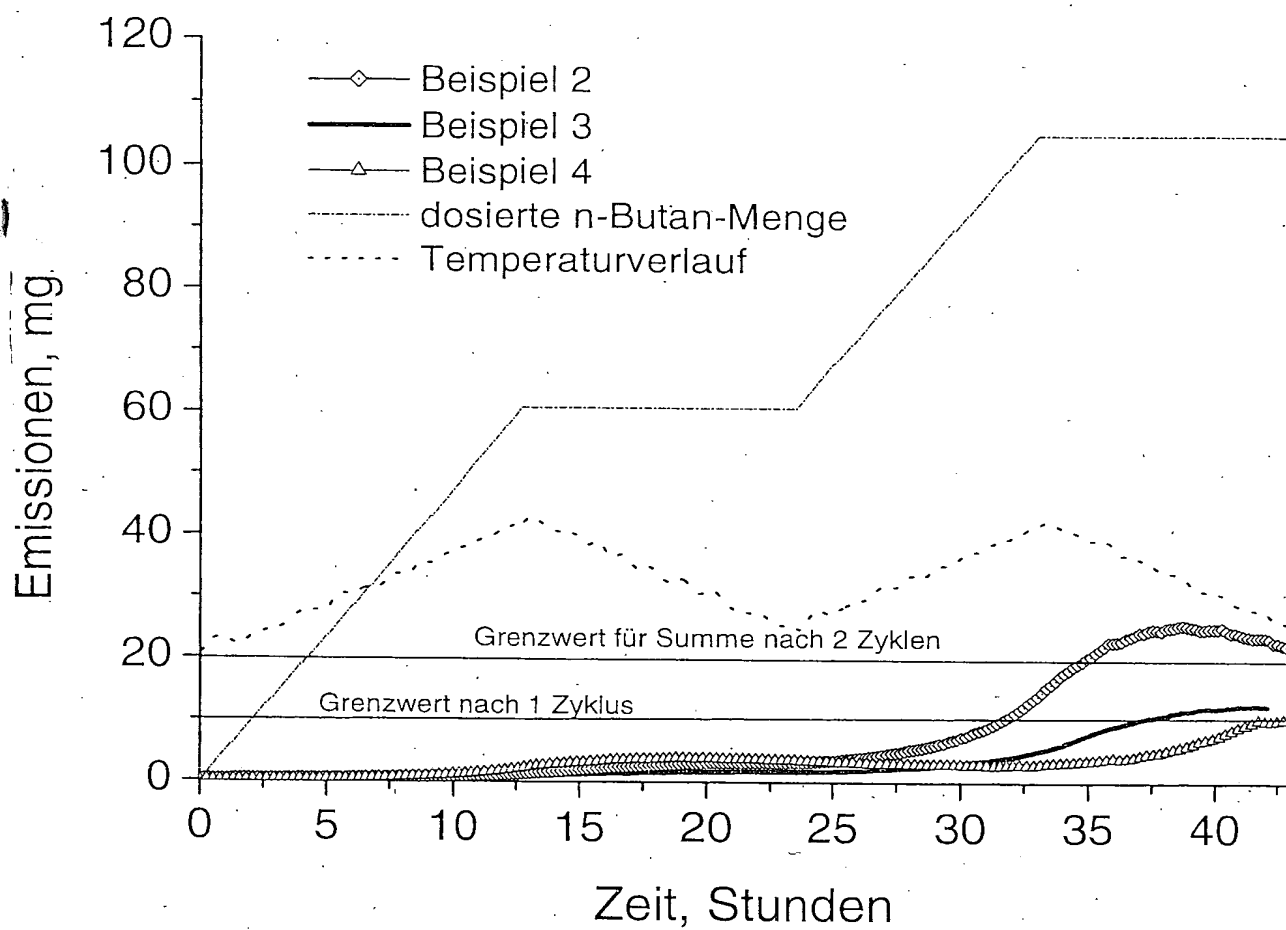
**Figur 3**



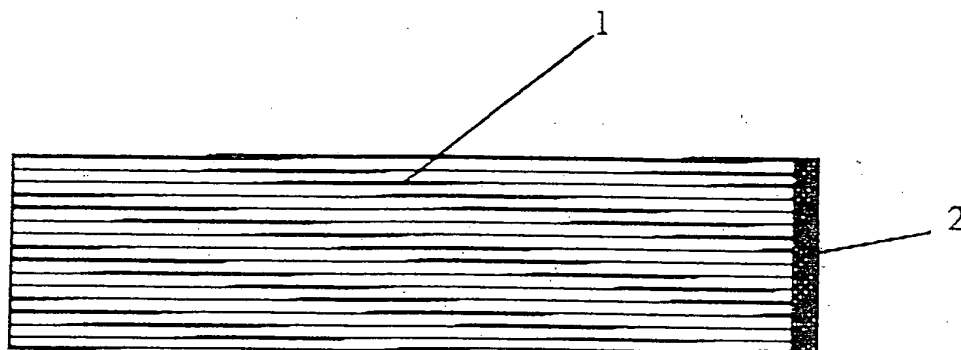
Figur 4



**Figur 5**



Figur 6



Figur 7

